

2/9/3

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000950223

WPI Acc No: 1973-27464U/197320

Synth polymer fibrils mfr - suitable for paper making

Patent Assignee: GULF RES & DEV CO (GULF)

Number of Countries: 006 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2252758	A					197320 B
NL 7214608	A					197320
FR 2158006	A					197334
GB 1372116	A	19741030				197444
CA 1024708	A	19780124				197807
SU 555861	A	19770804				197817

Priority Applications (No Type Date): US 71193716 A 19711029

Abstract (Basic): DE 2252758 A

Fibrils adapted for use in paper mfr. are made by (a) feeding a hot soln. of a polyolefine (e.g. PE, PP) with inh. visc. ≥ 3 , to a rapidly rotating centrifugal spinning device comprising a casing, a stationary disc fitted to casing, a rotatable disc closely adjacent to ti, and beaters near the rotatable disc; the soln. being fed through an inlet in the stationary disc via the rotatable disc to a location where the tangential velocity is ≥ 100 m/sec; (b) passing the hot soln. between stationary and rotating discs, whilst cooling the zone about the casing and the beaters so that the soln. is forced outwards into the cold zone of the casing and converted into a fibrous mass which is swelled by the solvent and discharged through the outlet; (c) separating a large portion of the solvent; (d) grinding the fibrous mass in a liquid which is a non-solvent for the polymer but is sol. in the solvent for the polymer, until the mass is a plurality of fibrils; and (e) separating the fibrils from the non-solvent. Prod. has superior felting and entangling capacity resembling that of conventional cellulosic paper pulp.

Title Terms: POLYMER; FIBRIL; MANUFACTURE; SUIT; PAPER

Derwent Class: A17; A97; F09

International Patent Class (Additional): D01D-005/26; D01F-006/04; D21H-005/20

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-G01C; A11-C05; A12-W06; F01-C07; F05-A06

Polymer Fragment Codes (PF):

001 012 03- 041 046 047 049 050 30& 316 32& 332 368 371 386 398 402 408
411 414 415 474 481 483 512 657 688

?

51

Int. Cl.:

D 01 d, 5/26

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 29 a, 6/06

Behördeneigentum

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2252 758

Aktenzeichen: P 22 52 758.8

Anmeldetag: 27. Oktober 1972

Offenlegungstag: 3. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 29. Oktober 1971

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 193716

54

Bezeichnung: Verfahren zum Erzeugen von für die Papierherstellung geeigneten Fibrillen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Jacobsohn, K., Dr., Patentanwalt, 8042 Oberschleißheim

72

Als Erfinder benannt: Davis, Joseph Calvin, Desoto;
Galiano, Francis Ross, Overland Park;
Hill, Robert William, Leawood; Kan. (V. St. A.)

DT 2252758

ORIGINAL INSPECTED

4.73 309 818/1080

15/80

27. OKT. 1972

MARKZEICHEN: 3MO

S-471 2252758

GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY
Pittsburgh, Pennsylvania, V.St.A.

Verfahren zum Erzeugen von für die Papierherstellung
geeigneten Fibrillen

Für diese Anmeldung wird die Priorität vom 29. Oktober 1971
aus der USA-Patentanmeldung Serial No. 193 716 in Anspruch
genommen.

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Erzeugung
von Fibrillen aus Polymerisaten von sehr hohem Molekularge-
wicht. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein verbes-
sertes Verfahren, um aus Polyolefinen, insbesondere Poly-
äthylen und Polypropylen, Fibrillen herzustellen, die sich be-
sonders zur Verarbeitung zu Papier und anderen bahnartigen Er-
zeugnissen nach Papierherstellungsverfahren eignen. Die Erfin-
dung umfasst auch die nach dem erfindungsgemässen Verfahren
hergestellten synthetischen Fibrillen.

Eines der Hauptanwendungsgebiete der nach dem erfindungs-
gemässen Verfahren erzeugten Fibrillen beruht auf ihrer Fähig-
keit, zusammenhängende, selbsttragende, aus wässriger Disper-
sion abgeschiedene Blätter bzw. Vliese zu bilden, die sich zur
Herstellung von bahnartigen Erzeugnissen nach den Methoden der
Papierherstellung eignen.

Es sind bereits zahlreiche Versuche unternommen worden,
um synthetische Polymerisate und aus diesen hergestellte Fa-
sern zu Erzeugnissen zu verarbeiten, die dem natürlichen Cel-
lulosepapier ähneln und in nassem Zustand einen solchen Zusam-

menhalt besitzen, dass sie sich in herkömmlichen Papiermaschinen verarbeiten lassen. Die meisten dieser Versuche sind aber erfolglos geblieben. Dies gilt besonders für die Olefinpolymerisate, wie Polyäthylen und Polypropylen, weil aus ihnen hergestellte Fasern hydrophob sind, sich nicht leicht hydratisieren oder fibrillieren lassen und sich in der Papiermaschine nicht in selbstbindende Bahnen überführen lassen (vgl. Seite 51 der Veröffentlichung "Web Formation With Synthetic Organic Polymers" von H. Mark, vorgetragen auf dem Symposium über "Consolidation of the Paper Web", Cambridge, September 1965). Diese Misserfolge können zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass nach gewöhnlichen Herstellungsverfahren erzeugte synthetische Fasern zum Unterschied von natürlichen Cellulosefasern beim Mahlen in Wasser nicht fibrilliert werden, sondern nur in kleine Stückchen zerfallen. Trotzdem verwendet man jetzt bei der Entwicklung zahlreicher Spezialpapiere sowie anderer ungewebter Faserstoffprodukte, die herkömmlicherweise nicht mit der Papierindustrie in Zusammenhang gebracht werden, synthetische hydrophobe Textilfasern, die hauptsächlich für Textilzwecke entwickelt worden sind. Besondere Mühe ist für die Herstellung von Papier und papierähnlichen Bahnen aus diesen Polymerisatfaserprodukten aufgewandt worden, und zwar entweder für ihren Endverwendungszweck in nicht umgewandelter Form in Spezialpapier oder zur Kombination mit anderen Stoffen, z.B. bei der Herstellung von Schichtstoffen. Zu diesen Endverwendungszwecken war es aus offensichtlichen Gründen, wie aus Gründen der leichten Erhältlichkeit und der Wirtschaftlichkeit, vorteilhaft, sich der bekannten, herkömmlichen Papierherstellungsanlagen und -verfahren zu bedienen.

Die herkömmlichen Papierherstellungsmethoden zerfallen in zwei Grundtypen und arbeiten entweder mit der Langsiebmaschine oder mit der Rundsiebmaschine. Beide Maschinen haben eine Nasspartie, die aus einer Siebpartie, in der das Papiervlies oder Papierblatt aus einer wässrigen Suspension der Papierstofffasern gebildet und die Hauptmenge des Wassers ent-

fernt wird, nachdem der Papierstoff zu einem Vlies verformt worden ist, und einer Pressenpartie besteht, in der das frisch gebildete Vlies verdichtet oder gepresst wird. An die Nasspartie schliesst sich im allgemeinen eine Trockenpartie an, wo die nasse Papierbahn kalandergetrocknet und geglättet wird. Die Vliesbildung wird im allgemeinen als der kritischste Teil des Verfahrens angesehen; denn wenn sich das Vlies erst einmal gebildet hat, liegen seine wesentlichen Eigenschaften fest. Daher werden die Eigenschaften des fertigen Papiers oder papierähnlichen Erzeugnisses stark von den papierbildenden Fasern und der Art beeinflusst, wie die Fasern bei der Bildung des nassen Vlieses abgelegt werden. So beeinflusst z.B. die Steuerung der Vliesbildung Eigenschaften des Endprodukts, wie die Festigkeit, das Aussehen und den Betrag der Dehnung und Kontraktion des Vlieses bei verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten. Eine gute Vliesbildung ist bei allen Papiersorten wichtig, und zwar bei einigen Sorten wichtiger als bei anderen. Besonders wesentlich ist sie für Papier, das zum Drucken bestimmt ist, und im allgemeinen ist eine gesteuerte Bahnerzeugung noch wichtiger bei den Leichtpapieren, wie z.B. Kohlepapier, Tissue und dergleichen.

Eine wichtige Eigenschaft der Fasern ist ihr Verfilzungs- und Verflechtungsvermögen, das ihnen Eignung für viele Zwecke, z.B. als Füllstoff oder für die Filzherstellung, verleiht. Einer der Hauptanwendungszwecke für solche Fasern beruht aber auf ihrer Fähigkeit, zusammenhängende, selbsttragende Vliese aus wässriger Suspension zu bilden, die zur Herstellung von bahnartigen Erzeugnissen nach der Papierherstellungstechnik verwendet werden können.

Für die Herstellung bahnartiger Erzeugnisse nach der Papierherstellungstechnik können die Fasern gemahlen oder ungemahlen sein, und man kann Leim zu der wässrigen Fasersuspension zusetzen, die auf herkömmliche Weise auf einem Drahtnetz abgelagert wird. Die nassen, aus wässriger Dispersion abgetrennten Vliese werden dann mit oder ohne Zusatz von Bindemitteln bei Temperaturen unterschiedlicher Höhe gepresst, und

die schliessliche Bindung der Faserbahn erfolgt durch Bindemittel oder durch Verschmelzen der thermoplastischen Fibrillen. Die so erhaltenen geformten Erzeugnisse haben im trockenen und im nassen Zustand eine gute mechanische Festigkeit, und ihre übrigen Eigenschaften hängen von der Natur der verwendeten Fasern ab.

Die bisher zur Papierherstellung verwendeten synthetischen Fasern wurden durch sehr kleine Öffnungen entweder aus Lösung oder aus der Schmelze ersponnen und fielen in Form von langen Fäden mit sehr glatten und gleitfähigen Oberflächen an. Diese Fäden als solche lassen sich nicht leicht miteinander verfilzen und nicht gleichmässig in wässrigen Flüssigkeiten dispergieren, wie es bei Naturfasern der Fall ist.

Synthetische Polymerisate in flüssiger Form lassen sich nach verschiedenen Verfahren unmittelbar in feste, faserförmige Produkte überführen. Beispiele für solche Verfahren sind das herkömmliche Verspinnen von Polymerisatlösungen, Polymerisatschmelzen, weichgestellten Polymerisatmassen oder reaktionsfähigen Polymerisatbildnern durch Spinn Düsen mit vielen Spinnlöchern, Spritzpistolenmethoden, bei denen ein flüssiger Polymerisatstrom durch Luftstrahlen oder elektrische Felder verfeinert wird, Scherausfällungsmethoden und andere. Polymerisate von hohem Molekulargewicht, die den Fasern vorteilhafte physikalische Eigenschaften, wie erhöhte Festigkeit und Biegsamkeit, verleihen, lassen sich oft nicht aus herkömmlichen Spinn Düsen verspinnen, weil ihre Schmelz- oder Lösungsviscositäten oft zum Verspinnen unter technisch in Betracht kommenden Drücken zu hoch sind. Nach der Spritzpistolenmethode, der Scherausfällungsmethode und ähnlichen Methoden erhält man kurze, feine Fasern von regelloser Länge und unregelmässiger Gestalt bei höheren Erzeugungsgeschwindigkeiten und mit weniger kritischen Verfahrensbeschränkungen als beim herkömmlichen Spinnen durch Spinn Düsen mit vielen Spinnlöchern. So hergestellte Faserprodukte können für textile und andere Anwendungszwecke geeignet sein, haben jedoch keine ausreichende Festigkeit und Gleichmässigkeit für die allgemeine Verwendung in Erzeugnissen hohen Gütegrades.

In den letzten Jahren ist in der Technik das Bedürfnis nach besserem Papier aufgetreten, welches eine oder mehrere Arten von synthetischen Fasern enthält. Es sind bereits mehrere Papiermassen aus synthetischen Fasern und Verfahren bekannt, nach denen solches Papier hergestellt werden kann. Diese bekannten Papierstoffe sind für recht beschränkte und spezielle Verwendungszwecke erfolgreich gewesen. Da aber die in diesen Papierstoffen enthaltenen synthetischen Fasern in ihrer Struktur den natürlichen Papierstofffasern ganz unähnlich sind, haben sich diese Stoffzusammensetzungen in der grossen Mehrzahl der Fälle, in denen ein Erzeugnis verlangt wird, das die wesentlichen Eigenschaften des Papiers aufweist und ausserdem einige Eigenschaften hat, die bei natürlichem Papier nicht zu finden sind, nicht bewährt. Ein solches Papier soll nämlich eine verbesserte Biegsamkeit, eine höhere Widerstandskraft, sowohl nass als auch trocken eine hohe Zug- und Berstfestigkeit aufweisen, gegen hohe Temperaturen mindestens so beständig sein wie aus Naturfasern hergestelltes Papier, und sich einfach und wirtschaftlich herstellen lassen.

Eine der kritischsten Verfahrensstufen bei der Papierherstellung aus synthetischen Fasern ist das Abnehmen des nassen, aus wässriger Dispersion abgeschiedenen Vlieses von dem Sieb im Falle der Langsiebmaschine oder von dem Zylinder im Falle der Rundsiebmaschine. In dieser Verfahrensstufe muss das Vlies so fest sein, dass es sich, obwohl es völlig nass ist, selbst trägt. Die meisten für die Papierherstellung erzeugten synthetischen Fasern sind nicht imstande, sich zu einem nennenswerten Grad miteinander zu verfilzen, und daher haben die aus ihnen geformten Vliese nicht die nötige Festigkeit.

Abgesehen von dem Problem der Nassfestigkeit des synthetischen Faserpapiers besteht auch noch die Schwierigkeit der Erzeugung von Rohfasern der für die Papierherstellung erforderlichen Länge und Feinheit. Dies beruht weitgehend auf der Schwierigkeit der Umwandlung von gesponnenen Endlosfäden von geeigneter Feinheit in für die Papierherstellung erforderliche Stapelfasern. Auf Grund der Erfindung ist es nun möglich,

bessere Dispersionen und ein daraus hergestelltes Papier zu erzeugen, das vollständig aus synthetischen Fibrillen besteht.

Es gibt bereits eine Anzahl bekannter Verfahren und Vorrichtungen zur Erzeugung von für die Herstellung von Papier und ähnlichen Erzeugnissen geeigneten Polymerisatfibrillen. Hierzu gehören bekannte Methoden, nach denen das Polymerisat aus Lösung unter solchen Bedingungen ausgefällt wird, dass es in Fibrillenform anfällt. Einige Patentschriften, wie die USA-Patentschriften 2 999 738 und 2 988 782, beschreiben ausführlich Verfahren zum Ausfällen von Polymerisaten aus Lösungen in einem Bereich, wo die Lösung zum Zeitpunkt der Ausfällung einer Scherung ausgesetzt wird.

Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren wurde nun gefunden, dass man Fibrillen von hohem Gütegrad erzeugen kann, indem man eine Polymerisatlösung durch Scherung orientiert und unmittelbar die Ausfällung des gelösten Polymerisats herbeiführt. Dies lässt sich am besten in Systemen aus Polymerisat und Lösungsmittel bewerkstelligen, bei denen sich das Polymerisat auf echt thermische Weise, d.h. durch schnelle Abkühlung, ausfällen lässt. Besonders wertvolle Systeme dieser Art sind die Polyolefine und Lösungsmittel für Polyolefine, wie flüssige Kohlenwasserstoffe.

Eine sehr vorteilhafte Methode zur Erzeugung von orientierten Polymerisatlösungen besteht erfindungsgemäss darin, dass man die heisse, zähflüssige Lösung einer Scherung unter Zentrifugalwirkung aussetzt. Dies erfolgt durch Zuführen der Lösung zu einer zwischen zwei gegenläufig rotierenden Scheiben oder einer rotierenden und einer ortsfesten Scheibe befindlichen Zone, wo die Lösung der Scherung ausgesetzt wird und die gelösten Moleküle infolgedessen orientiert werden. Durch diese Zentrifugalwirkung wird die Lösung nach aussen von den Scheiben fort getrieben. Wenn die Lösung eine äussere, kühlere Zone jenseits des Umfanges der Scheiben erreicht, die durch ein flüssiges Kühlmittel oder dergleichen gekühlt sein kann, fällt das Polymerisat in Form einer von Lösungsmittel gequollenen Fasermasse aus. Diese Masse kann

dann durch eine Reihe anschliessender Arbeitsgänge in Fibrillen übergeführt werden. Bei diesen nachfolgenden Arbeitsgängen kann das überschüssige Lösungsmittel aus der Fasermasse ausgepresst, die Fasermasse in Stücke der gewünschten Länge geschnitten und die zerschnittene oder zerhackte Fasermasse dann in einem Mischer, einer Stoffmühle oder einer ähnlichen Vorrichtung zu einzelnen Fibrillen gemahlen werden.

Das Verfahren gemäss der Erfindung eignet sich zur Herstellung von Polyolefinfibrillen, die in erster Linie für die Herstellung von Papier und anderen bahnartigen Erzeugnissen in Betracht kommen. Diese Fibrillen erhält man aus einer Fasermasse, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren durch Ausfällen eines Polymerisats aus einer Lösung durch Kühlen einer Polymerisatlösung erhalten wird, die zuvor in einer Zentrifugalspinnvorrichtung der Einwirkung von Scherkräften unterworfen worden ist. Diese Fasermasse wird in einer zweiten Verfahrensstufe durch einen Mahl- oder Veredlungsvorgang in Fibrillen übergeführt. Für diese zweite Verfahrensstufe kann man herkömmliche Mahlvorrichtungen, wie z.B. Holländer, verwenden, wie sie gegenwärtig in der Papierindustrie üblich sind. Die so erhaltenen Fibrillen können dann zu Aufschlämmungen angemacht werden, die bei der Ablagerung auf einem Sieb Vliese von höherer Zähigkeit bilden, als sie für die Verarbeitung derselben erforderlich ist.

Der Erfindung liegt also die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Erzeugung von Fibrillen zur Verfügung zu stellen, die sich besonders für die Herstellung von Papier oder bahnartigen Erzeugnissen in der Papiermaschine eignen. Der Ausdruck "Papiermaschine" umfasst hier sowohl Langsiebmaschinen als auch Rundsiebmaschinen und andere herkömmliche Papierherstellungsvorrichtungen, in denen eine wässrige Aufschlämmung durch Ablagerung auf einem Sieb in ein Vlies übergeführt wird.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird auf die Zeichnungen Bezug genommen.

Fig. 1 ist ein Block- oder Fliessdiagramm zur Erläuterung der verschiedenen Stufen des erfindungsgemässen Verfahrens.

Fig. 2 ist ein Vorderaufriß einer für die Durchführung der Erfindung verwendeten Vorrichtung, wobei ein Teil fortgebrochen ist.

Fig. 3 ist ein Seitenaufriss der in Fig. 2 dargestellten Vorrichtung, wobei ein Teil fortgebrochen ist.

Das Verfahren gemäss der Erfindung besteht im wesentlichen darin, dass man eine Polymerisatlösung derart durch eine Zentrifugalspinnvorrichtung leitet, dass sich eine von Lösungsmittel gequollene Fasermasse bildet, die dann in eine Vielzahl von Fibrillen übergeführt werden kann. Ein brauchbares Beispiel für eine solche Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens in kleinem Massstab ist eine kleine Laboratoriumshammermühle, die auch in den nachstehenden Beispielen verwendet wird. Zum Arbeiten in grosstechnischem Massstab mag eine Hammermühle nicht zufriedenstellend sein, und es kann erforderlich sein, Ausrüstungen zu verwenden, die zur Zeit nicht allgemein zur Verfügung stehen. Die zur Durchführung in grosstechnischem Massstabe erforderliche Anlage dürfte aber viele der charakteristischen Eigenschaften der Hammermühle aufweisen.

Gemäss Fig. 1 wird zunächst das Polymerisat, aus dem die Fibrillen erzeugt werden sollen, in einem Lösegefäss 10 gelöst, dessen Inhalt durch den Rührer 12 gerührt wird. Am unteren Ende des Rührers befinden sich Schaufeln oder Flügel 14, und der Rührer wird durch einen (nicht dargestellten) ausserhalb des Lösegefässes befindlichen Motor in Umdrehung versetzt.

Das in dem Lösegefäss 10 enthaltene Lösungsmittel für das Polymerisat soll eine inerte Flüssigkeit sein, die Polymerisate von hohem Molekulargewicht bei erhöhten Temperaturen löst. Einige der erfindungsgemäss bevorzugten Lösungsmittel sind Leuchtöl, Benzin, Tetrahydronaphthalin, Xylol, chlorierte Lösungsmittel und dergleichen. Vorzugsweise besteht das Lösungsmittel jedoch aus Kohlenwasserstoffen von mässig

hohem Siedepunkt, die imstande sind, Olefinpolymerisate von hohem Molekulargewicht (besonders lineares Polyäthylen) bei erhöhten Temperaturen zu lösen. Besonders bevorzugt werden im wesentlichen aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von etwa 155 bis 180° C. Das Lösungsmittel wird gewöhnlich in vorerhitztem Zustande dem Lösegefäß 10 durch Leitung 11 zugeführt.

Das in dem Lösungsmittel zu lösende Polymerisat soll ein hohes Molekulargewicht haben; insbesondere verwendet man ein Polyolefin von hohem Molekulargewicht, wie Polyäthylen und Polypropylen. Vorzugsweise ist das Polymerisat ein lineares Äthylenpolymerisat von sehr hohem Molekulargewicht. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäss zur Herstellung von verbesserten Fibrillen Olefinpolymerisate von sehr hohem Molekulargewicht, die eine inhärente Viscosität von mindestens 3,5 aufweisen, wie es die nachstehenden Beispiele erläutern. Die inhärente Viscosität des Polymerisats ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$\text{Inhärente Viscosität} = \frac{\ln t/t_0}{c}$$

Hierin bedeutet t die Fallzeit oder Durchgangszeit der Polymerisatlösung durch das Viscosimeter, t_0 bedeutet die Fallzeit des Lösungsmittels, und c bedeutet die Konzentration des Polymerisats in dem Lösungsmittel. Die hier angegebenen inhärenten Viscositäten werden an Lösungen von 0,05 g Polymerisat je 100 ml Decahydronaphthalin bei 135° C bestimmt.

Das Äthylen-oder das sonstige Olefinpolymerisat wird in den Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur, im allgemeinen im Bereich von 140 bis 160° C, gelöst, nachdem es dem Lösegefäß 10 durch die Zuführungsleitung 15 zugeführt worden ist. In dem Lösegefäß 10 wird die Polyäthylenlösung, die etwa 0,25 bis 3,0 Gewichtsprozent Polymerisat enthält, ständig von dem Rührer 12 in Bewegung gehalten. Vorzugsweise hat die Lösung in dem Lösegefäß 10 eine Konzentration von 0,5 bis 2,5 Gewichtsprozent an Polyäthylen. Diese Polymerisatkonzentrationen sind jedoch nicht zwingend; sie werden nur bevor-

zugt. Die Olefinpolymerisationskonzentrationen in der Lösung sollen sich nicht nach dem gewichtsprozentualen Gehalt, sondern nach der gewünschten Viskosität der Lösung richten. Um die gewünschten Fibrillen zu erhalten, soll so viel Olefinpolymerisat zu dem Lösungsmittel zugesetzt werden, dass die entstehende Lösung, bestimmt bei 145° C, eine Viskosität von etwa 50 bis 30 000 cP aufweist. Die Polymerisationslösung kann ausserdem Stabilisatoren enthalten, die die Zersetzung des Polymerisats bei diesen erhöhten Temperaturen verhindern. Solche Stabilisatoren sind z.B. "Ionol", "Santonox R" und Thiodipropionsäuredilaurylester.

Die Polymerisationslösung wird aus dem Lösegefäss 10 von der Pumpe 18 durch Leitung 16 abgezogen und durch Leitung 20 der Zentrifugalspinnvorrichtung oder Hammermühle 22 zugeführt. Die heisse Polymerisationslösung wird der Wirkung der Zentrifugalspinnvorrichtung ausgesetzt, wobei sie in eine von Lösungsmittel gequollene Fasermasse übergeht. Nach dem Durchgang durch die Vorrichtung fällt die gequollene Fasermasse mit den dazugehörigen flüssigen Lösungsmitteln durch den Bodenauslass aus der Vorrichtung 22 heraus.

Im Betrieb strömt in den äusseren oder Umfangsbereich der Zentrifugalspinnvorrichtung 22 durch Leitung 24 gekühlte Flüssigkeit ein, um die Bildung der Fasermasse aus der Polymerisationslösung bei deren Durchgang durch die Zentrifugalspinnvorrichtung 22 zu unterstützen. Die der Vorrichtung 22 zugeführte gekühlte Flüssigkeit kann ein Nichtlösungsmittel für das in dem Lösegefäss 10 gelöste Polymerisat sein, ist aber vorzugsweise die gleiche Flüssigkeit, die im Lösegefäss 10 zum Lösen des Polymerisats verwendet wird. Die Möglichkeit, zum Lösen des Olefinpolymerisats im Lösegefäss 10 und zum Kühlen in der Vorrichtung 22 die gleiche Flüssigkeit zu verwenden, ist deswegen gegeben, weil viele Lösungsmittel diese Polymerisate bei niedrigeren Temperaturen nicht lösen. Auf diese Weise werden mit der Lösungsmittelrückgewinnung verbundene Schwierigkeiten vermieden. Wenn das der Vorrichtung zugeführte gekühlte Lösungsmittel aus der gleichen Quelle kommt wie das dem Lösegefäss 10 zugeführte Lösungsmittel, wird es

zuerst durch den Kühler 26 geleitet, wo es auf 10°C oder darunter gekühlt wird. Das Lösungsmittel strömt durch Leitung 28 und den Kühler 26 und gelangt von dort durch Leitung 24 in die Spinnvorrichtung 22.

Das aus dem Boden oder Auslass der Vorrichtung 22 ausgetragene Produkt ist eine von Lösungsmittel gequollene Fasermasse, die noch flüssiges Lösungs- und Kühlmittel enthält und durch Leitung 30 der Presse 32 zugeführt wird. In der Presse 32 wird die gequollene Fasermasse von dem grössten Teil der Flüssigkeiten, wie Lösungs- und Kühlmittel, die, wie oben erwähnt, aus dem gleichen Stoff bestehen können, getrennt. Die Trennung erfolgt durch Auspressen der Fasermasse in der Presse 32, und diesem Vorgang kann in oder ausserhalb der Presse 32 eine Filtration durch ein Sieb vorgeschaltet sein, wo bereits der grösste Teil der Flüssigkeiten von der Fasermasse abgetrennt wird. Die abgetrennten Flüssigkeiten strömen aus der Presse 32 durch Leitung 34 und werden, falls man als Lösungsmittel und Kühlmittel die gleichen Kohlenwasserstoffe verwendet, durch Leitung 36 zur Wiederverwendung im Kreislauf geführt. Die Fibrillen werden in Form einer Fasermasse in noch schwach gequollenem Zustande aus der Presse 32 durch Leitung 38 ausgetragen.

Die gequollene Fasermasse gelangt durch Leitung 38 in eine Mahlvorrichtung 40 oder einen ähnlichen Refiner für die weitere Behandlung. Wenn man Polyäthylen verwendet, wird ein Alkohol, wie Isopropanol, durch Leitung 42 in die Mahlvorrichtung 40 geleitet, um die weitere Behandlung, Veredlung und Entfernung von überschüssigem oder zusätzlichem Lösungsmittel aus der Fasermasse zu unterstützen. Ausser der Unterstützung des Entfernens von zusätzlichem Lösungsmittel aus der Fasermasse wirkt der Alkohol auch als Suspendiermittel für die Fibrillen in der Mahlvorrichtung 40. Die von Lösungsmittel gequollene Fasermasse wird zu Fibrillen der gewünschten Länge, z.B. von 1 bis 5 mm, zur Verwendung für die Herstellung von Papier oder sonstigen bahnartigen Erzeugnissen in der Papiermaschine geschnitten. Die Mahlvorrichtung 40 kann ein Mi-

scher, eine Scheibenmühle, ein Holländer oder eine ähnliche Raffiniervorrichtung sein. Der Mahlvorgang im Refiner 40 soll so lange dauern, bis die von Lösungsmittel gequollene Faser-
masse in eine Vielzahl von einzelnen Fibrillen zerkleinert ist.

Gegebenenfalls kann man die Behandlung in der Mahlvorrichtung 40 in einem anderen als einem alkoholischen Medium durchführen. Hierfür kann man z.B. Aceton, Kohlenwasserstoffe, besonders aliphatische Kohlenwasserstoffe, und dergleichen verwenden. Man kann als Raffinier- und Suspendiermittel jede Flüssigkeit verwenden, in der sich das Olefinpolymerisat nicht löst, und die selbst in dem Polymerisatlösungsmittel löslich ist, sogar das in der Verfahrensstufe des Lösens verwendete Polymerisatlösungsmittel selbst, wenn der Mahlvorgang bei hinreichend niedrigen Temperaturen durchgeführt wird.

Dies ist, wie bereits erwähnt, deshalb möglich, weil viele dieser Lösungsmittel die Polyolefine bei niedrigeren Temperaturen nicht lösen. Der im Refiner 40 durchgeführte Mahlvorgang erfolgt mitunter in einem anderen als einem alkoholischen Medium, wie z.B. in Kohlenwasserstoffen und besonders in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, weil es unter Umständen angezeigt ist, für die Vliesbildung ein nichtwässriges oder organisches Medium, z.B. Kohlenwasserstoffe, zu verwenden. In solchen Fällen ist es vorteilhaft, mit Fibrillen zu arbeiten, die bereits in einem aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Medium gemahlen oder veredelt worden sind. Ein solches System (unter Anwendung von Kohlenwasserstoffen) kommt technisch für Gegenden in Betracht, in denen nicht genügend Wasser für die herkömmliche Papierherstellung zur Verfügung steht, oder in denen eine durch wässrige Flüssigkeiten bedingte Verschmutzung nicht zugelassen werden kann. Es wurde gefunden, dass man aus Aufschlämmungen in Kohlenwasserstoffen sehr feste handgeschöpfte Papierblätter erhält.

Wenn die Fibrillen in einem wässrigen oder im wesentlichen wässrigen Papierherstellungsverfahren verwendet werden sollen, soll die Veredlung in der Mahlvorrichtung 40 den Lö-

S-471

B

sungsmittelgehalt der Fibrillen bis auf weniger als 5 Gewichtsprozent herabsetzen. Da sich jedoch überraschenderweise gezeigt hat, dass man ein besseres und festeres Papier erhält, wenn die Fibrillen noch etwas Lösungsmittel enthalten, soll das Lösungsmittel nicht vollständig entfernt werden. In diesem Sinne wurde gefunden, dass das schliesslich erhaltene Papier bedeutend bessere Eigenschaften hat, wenn die Fibrillen, aus denen es hergestellt wird, so weit veredelt worden sind, dass sie weniger als 5 Gewichtsprozent, aber vorzugsweise mehr als etwa 0,25 Gewichtsprozent Restlösungsmittel enthalten. Dieses Veredeln der Fibrillen bis zu einem Restlösungsmittelgehalt von weniger als 5 Gewichtsprozent kann mit Hilfe einer nachgeschalteten Wasserdampfbehandlung erfolgen.

Für die letzte Stufe des Verfahrens wird das aus Fibrillen, dem Alkohol oder dem sonstigen Suspendier- und Veredlungsmittel und zu einem gewissen Ausmasse dem zum Lösen des Polymerisats verwendeten Lösungsmittel bestehende Produkt aus der Mahlvorrichtung 40 durch Leitung 44 in ein Filter 46 zur endgültigen Trennung oder Filtration gefördert. Nach der Trennung oder Filtration tritt das Produkt aus dem Filter 46 durch den Feststoffauslass 48 aus und besteht nunmehr aus den verbesserten Fibrillen oder nicht-starren Teilchen gemäss der Erfindung. Ein Gemisch aus Alkohol oder dem sonstigen Suspendiermittel und einer gewissen, aber geringeren Menge Lösungsmittel strömt aus dem Filter 46 durch den Flüssigkeitsauslass 50 ab. Diese Flüssigkeit strömt durch den Alkoholreiniger 52. Das gereinigte Isopropanol wird aus dem Reiniger 52 durch Leitung 54 zur weiteren Verwendung in den Isopropanolvorrat zurückgeleitet. Das im Reiniger 52 von dem Isopropanol getrennte Lösungsmittel strömt durch Leitung 56 aus dem Reiniger 52 in die Lösungsmittelkreislaufleitung 36 und gelangt so zurück zum Lösungsmittelvorrat. Gegebenenfalls kann das durch den Auslass 48 aus dem Filter 46 ausgetragene Produkt mit Wasserdampf behandelt oder mit Wasser gewaschen werden, um Alkoholrückstände daraus zu entfernen. Diese zusätzliche Verfahrensstufe ist nicht unbedingt erforderlich, sie ist jedoch dann

nötig, wenn die Fibrillen nach einem Papierherstellungsverfahren verarbeitet werden sollen, bei dem ein rein wässriges Medium verwendet wird. Wenn das Veredeln und Mahlen in Kohlenwasserstoffen durchgeführt worden ist, kann es an diesem Punkt des Verfahrens vorteilhaft oder notwendig sein, die Fibrillen mit Wasserdampf zu behandeln, um den grössten Teil der restlichen Kohlenwasserstoffe daraus abzutreiben.

Wie Fig. 2 und 3 zeigen, weist die Zentrifugalspinnvorrichtung oder Hammermühle 22 ein Gehäuse 60 mit einem sich nach unten und nach aussen erstreckenden unteren Teil 62 auf, der unten in der Auslassöffnung 64 endet. Ferner hat das Gehäuse 60 eine offene Vorderseite, hinter der sich die beweglichen oder rotierenden Teile der Hammermühle befinden. Die offene Vorderseite 66 der Hammermühle 22 wird normalerweise von einer abnehmbaren Vorderplatte oder einem Deckel 68 bedeckt oder verschlossen, so dass die sich bewegenden Teile der Hammermühle 22 bei deren Betrieb vollständig eingeschlossen sind. Die Vorderplatte oder der Deckel 68 wird an der Vorderseite des Gehäuses 60 durch eine Anzahl Muttern 70 festgehalten, die auf Bolzen 72 aufgeschraubt sind, welche schwenkbar an dem Gehäuse 60 angebracht sind und durch U-förmige Schlitzte 74 im Gehäuse 60 und ähnliche U-förmige Schlitzte 76 in der Platte oder dem Deckel 68 hindurchgreifen. Die abnehmbare Vorderplatte 68 hat nahe ihrer Mitte eine Einlassöffnung 78 zum Inneren der Hammermühle 22, durch die Stoffe zu den sich bewegenden Teilen der Hammermühle gelangen können. An die Einlassöffnung 78 schliesst sich zur leichteren Einspeisung von Stoffen in die Hammermühle 22 ein Einlassrohr 80 an.

In der offenen Innenkammer 84 des Gehäuses 60 befinden sich die beweglichen Teile der Hammermühle 22, zu denen eine drehbare Scheibe 86 gehört, die auf einem Ende einer drehbaren Welle 88 gelagert ist. Auf dem anderen Ende der Welle 88 ist eine für veränderliche Geschwindigkeit bestimmte Riemenscheibe 90 gelagert, über die ein von einem (nicht dargestellten) Motor angetriebener Riemen 92 läuft. Die Welle 88 ist durch ein Kugellager 94 drehbar in dem Gehäuse 60 gelagert und wird von

S-471

S

einem Gehäuse 96 bedeckt und geschützt, durch welches sie zusätzlich bei 98 drehbar gelagert ist. Nahe der äusseren Scheibe 86 ist auf der Scheibe 88 noch eine Anzahl von Scheiben 100 befestigt. Um den Umfang der Scheiben 86 und 100 herum sind mit Hilfe von zwischen den Scheiben 86 und 100 angeordneten Stiften 104 Schläger 102 schwenkbar befestigt. Die Schläger 102 können sich frei um die Stifte 104 herum verschwenken und werden, wenn die Welle 88 umläuft, durch Zentrifugalkraft nach aussen getrieben, so dass sie sich in die Kammer 84 oder den Umfangsbereich des Gehäuses 60 erstrecken und die in Fig. 2 gezeigte Stellung einnehmen.

Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendete Vorrichtung 22 ist so abgeändert worden, dass ihr Gehäuse 60 an seinen Seiten zwei einander gegenüberliegende Öffnungen 106 und 108 aufweist. An die Öffnung 106 schliesst sich eine Kühlmittelzuführungsleitung 110 und an die Öffnung 108 eine Kühlmittelzuführungsleitung 112 an. Die Leitungen 110 und 112 werden aus der Leitung 24 (Fig. 1) gespeist, so dass Kühlmittel aus dem Kühler 26 sich verteilt und über Leitung 110 durch die Öffnung 106 sowie über Leitung 112 durch die Öffnung 108 in die Kammer 84 des Gehäuses 60 in der Nähe der Schläger 102 einströmt. Obwohl in Fig. 2 und 3 nur ein Paar von Öffnungen 106 und 108 dargestellt ist, kann die Vorrichtung mit mehr als zwei solchen Öffnungen versehen sein; es ist aber anzunehmen, dass dem Gehäuse 60 auch durch eine einzige Öffnung schon genügend Kühlmittel zugeführt werden kann, um die Kammer 84 und den äusseren Umfangsbereich des Gehäuses 60 der Vorrichtung zu kühlen.

Die der Zentrifugalspinnvorrichtung oder Hammermühle 22 zugeführte Kühlflüssigkeit wird auf eine solche Temperatur gekühlt, dass die Temperatur in der Kammer 84 oder dem Umfangsbereich des Gehäuses 60 und um die Schläger 102 herum unter der Ausfälltemperatur des Polymerisats aus der Lösung und vorzugsweise im Bereich von etwa -10 bis $+40^{\circ}$ C gehalten wird.

Für die Anwendung in grösserem Massstab kann die in Fig. 2 und 3 dargestellte Vorrichtung mehrere rotierende

Scheiben (wie die Scheibe 86) enthalten, die vorzugsweise auf der gleichen Welle gelagert sind. In diesem Falle können ortsfeste Scheiben, wie die Platte 68, zwischen den rotierenden Scheiben angeordnet sein, so dass die Kammer der Zentrifugalspinnvorrichtung in eine Anzahl von Zellen unterteilt wird. Die Polymerisatlösung kann dann zu beiden Seiten einer jeden rotierenden Scheibe zwischen derselben und der ihr benachbarten ortsfesten Platte zugeführt werden, während die Kühlflüssigkeit, wie oben beschrieben, dem Umfangsbereich einer jeden Zelle zugeführt wird. Die Kapazität einer solchen grosstechnischen Anlage ist nur durch die Anzahl der Zellen begrenzt.

Beim Betrieb wird die Vorrichtung 22 durch Leitung 20, die in das Einlassrohr 80 einmündet, über die Einlassöffnung 78 mit heisser Polymerisatlösung gespeist. Die Einlassöffnung 78 liegt in der Nähe der Vorderseite der rotierenden Scheibe 86 an einer Stelle, an der die Tangentialgeschwindigkeit der dem Einlass 78 gegenüberliegenden Punkte auf der rotierenden Scheibe 86 mindestens 100 cm/sec beträgt. Diese Lage kann je nach dem Durchmesser der Scheibe 86 und ihrer Umlaufgeschwindigkeit geändert werden. Gewöhnlich liegt die Umlaufgeschwindigkeit der Scheibe 86 zwischen etwa 4000 und 18 000 U/min. Die durch den Einlass 78 zugeführte Polymerisatlösung strömt durch den engen Zwischenraum zwischen der ortsfesten Vorderplatte 68 und der schnell rotierenden Scheibe 86 in den Bereich der Schläger 102 in der Kammer 84, während gleichzeitig Kühlflüssigkeit durch die Leitungen 110 und 112 in den Umfangsbereich des Gehäuses 60 und die Kammer 84 gefördert wird, wodurch die Polymerisatlösung in eine von Lösungsmittel gequollene Fasermasse übergeht. Die auf der schnell umlaufenden Scheibe 86 gelagerten Schläger 102 zerfetzen diese Fasermasse und treiben sie aus dem Gehäuse 60 durch den Auslass 64 an dessen unterem Ende 62 hinaus.

Die Kühlung der Zentrifugalspinnvorrichtung 22 durch eine Kühlflüssigkeit, die durch die Öffnungen 106 und 108 und die dazugehörigen Leitungen 110 und 112 eingeführt wird, ist nur eine von mehreren möglichen Kühlmethoden. Um die verbes-

serten Fibrillen nach dem erfindungsgemässen Verfahren zu erzeugen, ist nichts weiter erforderlich, als dass der äussere Umfangsbereich des Gehäuses 60 und der Bereich um die Schläger 102 herum in der Kammer 84 der Vorrichtung 22 sich zu dem Zeitpunkt, zu welchem die Polymerisatlösung zwischen der ortsfesten Platte 68 und der schnell rotierenden Scheibe 86 nach aussen geschleudert wird, in einem gekühlten Zustande befinden. Dies kann auch auf andere Weise erreicht werden, wie es im nachstehenden Beispiel 15 beschrieben ist.

Beispiel 1

Man verwendet eine abgeänderte Laboratoriumshammermühle als Zentrifugalspinnvorrichtung und stellt aus den auf diese Weise gewonnenen Fibrillen Papier her, dessen physikalische Eigenschaften nachstehend angegeben sind. Das Lösegefäss 10 ist in diesem Falle ein mit einem Rührer 12 (Fig. 1) ausgestattetes, 190 l fassendes Gefäss aus rostfreiem Stahl. Der untere Auslass 16 des Gefässes ist mit einer Pumpe 18 verbunden. An die Ausgangsseite der Pumpe schliesst sich die Leitung 20 an, die über das Einlassrohr 80 zur Einlassöffnung 78 der Hammermühle führt. Die Hammermühle ist durch die in Fig. 2 dargestellten Kühlmittelleitungen 110 und 112 abgeändert, so dass Kühlfüssigkeit in die Kammer 84 gepumpt werden kann, wo sie sich mit der Polymerisatlösung mischt.

Das Lösegefäss wird mit 68 kg eines aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Lösungsmittels (Siedebereich 155 bis 180° C), 681 g linearem Polyäthylen von hohem Molekulargewicht und 3,4 g eines Gemisches aus gleichen Teilen "Ionol", "Santonox R" und Thiodipropionsäuredilaurylester beschickt. Das Polyäthylen hat eine inhärente Viskosität von 13,33, bestimmt bei einer Konzentration von 0,05 g je 100 ml Decahydronaphthalin bei 135° C. Das Gemisch wird auf 150° C erhitzt und 4 Stunden unter Rühren auf dieser Temperatur gehalten, um das Polyäthylen in Lösung zu bringen. Hierbei bildet sich eine Lösung mit einer Viskosität von 690 cP (bei 145° C), die 1,0 Gewichtsprozent Polyäthylen enthält. Die Lösung wird in die Hammermühle gefördert, deren Rotor mit

11 100 U/min umläuft, und Kühlmittel, das die gleiche Zusammensetzung hat wie das Lösungsmittel, wird durch die Leitungen 110 und 112 in die Kammer 84 gepumpt. Durch Temperatursteuerung des in die Kammer 84 in dem Gehäuse 60 der Hammermühle 22 eintretenden Kühlmittels gelingt es, die Temperatur in der Mischzone der Kammer 84 auf dem gewünschten Wert zu halten. Im vorliegenden Beispiel wird die Temperatur in der Mischzone der Kammer 84 auf 0°C gehalten. Wenn man unter diesen Bedingungen arbeitet, verlässt die anfängliche Polyäthylenlösung die Hammermühle 22 durch den Auslass 64 in Form einer von Lösungsmittel gequollenen Fasermasse, die auf einem Sieb gesammelt wird, um sie teilweise von den Flüssigkeiten zu trennen und weiter verarbeiten zu können. Die Fasermasse wird dann durch die Presse 32 geschickt, wo sie durch Auspressen von den Kohlenwasserstoffen befreit wird, und dann der Mahlvorrichtung 40 zur weiteren Behandlung und Veredlung zugeführt. In diesem Beispiel wird als Mahlvorrichtung ein Waring-Mischer verwendet. Die Fasermasse wird in diesem Mischer unter Zusatz von Isopropanol gemahlen, bis sich eine gleichmäßige Fibrillensuspension gebildet hat. Die Fibrillen werden aus der Suspension abfiltriert, wieder in frischem Alkohol aufgeschlämmt und weiter in dem Mischer gemahlen. Dieser Arbeitsgang wird noch einmal wiederholt. Das Filtrat, das die restlichen Kohlenwasserstoffe enthält, kann von den gemahlenen und veredelten Fibrillen zurückgewonnen werden. Das Fibrillenprodukt wird zur Herstellung von Papier in einer Papiermaschine nach Noble und Wood verwendet. Um in dieser Maschine handgeschöpfte Papierblätter zu erhalten, werden die Fibrillen dem Stoffauflauf der Maschine nach Noble und Wood als Aufschlammung zugeführt, und es wird auf bekannte Weise ein Vlies gebildet. Einige der physikalischen Eigenschaften der aus den Fibrillen dieses Beispiels hergestellten Vliese sind in Tabelle I angegeben.

Beispiel 2

Gemäss Beispiel 1 werden Fibrillen erzeugt und veredelt und aus diesen Fibrillen Papierblätter hergestellt. In diesem Beispiel wird die Kühlflüssigkeit, die aus dem Kühler 26 durch Leitung 24 und die Zuführungsleitungen 110 und 112 in die Kammer 84 der Hammermühle 22 geleitet wird, auf einer solchen Temperatur gehalten, dass die Temperatur in der Kammer 84 der Hammermühle beim Mischen der Polymerisatlösung mit dem Kühlmittel 5°C beträgt. Die Eigenschaften des so hergestellten Papiers sind ebenfalls in Tabelle I angegeben.

Beispiel 3

Gemäss Beispiel 1 werden Fibrillen erzeugt und veredelt sowie Papierblätter aus den Fibrillen hergestellt, jedoch mit einer Ausnahme. Das der Mischzone der Hammermühle 22 aus dem Kühler 26 über die Leitungen 24, 110 und 112 zugeführte Kühlmittel hat in diesem Falle eine solche Temperatur, dass die Temperatur in der Zone der Kammer 84, in der die Polymerisatlösung mit dem Kühlmittel gemischt wird, -10°C beträgt. Die Eigenschaften der in der Papiermaschine nach Noble und Wood aus diesen Fibrillen hergestellten Papierblätter sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

<u>Eigenschaft*</u>	<u>Beispiel 1</u>	<u>Beispiel 2</u>	<u>Beispiel 3</u>
Temperatur in der Kammer der Hammermühle, $^{\circ}\text{C}$	0	5	-10
Flächengewicht, g/m^2	81,95	89,38	81,84
Zugfestigkeit, kg/15 mm	1,45	1,66	1,45
Reisslänge, m	1179,6	1238,2	1181,2
Dehnung, %	5,32	5,11	3,97
Reissfestigkeit nach Elmendorf, g je Blatt	158,00	178,00	170,00
Reissfestigkeitsfaktor nach Elmendorf	192,8	199,1	207,7

* Bestimmt nach der Tappi-Prüfnorm T220.

Beispiel 4

In diesem Beispiel erfolgt die Herstellung der Fibrillen und der Papierblätter gemäss Beispiel 1, jedoch aus Polypropylen von hohem Molekulargewicht. Dieses Polypropylen hat eine inhärente Viscosität von 5,0 und enthält 23 % an mit Heptan extrahierbaren Bestandteilen. 30 g Polypropylen werden bei 150° C in 3 l des in Beispiel 1 verwendeten Lösungsmittels zu einer Lösung gelöst, die 1,3 Gewichtsprozent Polypropylen enthält. Die Lösung wird der mit einer Geschwindigkeit von 11 136 U/min umlaufenden Hammermühle zugeführt, während gleichzeitig ein aus dem gleichen Lösungsmittel bestehendes Kühlmittel bei -35° C in den Umfangsbereich der Hammermühle eingeleitet wird. Die aus dem Auslass der Hammermühle ausgetragene, von Lösungsmittel gequollene Fasermasse wird gesammelt und gemäss Beispiel 1 in Isopropylalkohol gemahlen und veredelt. Aus dem Produkt werden nach Beispiel 1 in einer Papiermaschine nach Noble und Wood handgeschöpfte Blätter hergestellt. Das Papier ist fest und zäh und weist gute Papiereigenschaften auf.

Beispiele 5 bis 14

In diesen Beispielen werden die Fibrillen gemäss Beispiel 4 erzeugt und raffiniert und Papierblätter aus den Fibrillen hergestellt. Einige der Eigenschaften des in diesen Beispielen verwendeten Polyäthylens und der Polyäthylenlösungen sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

<u>Bei- spiel</u>	<u>Polymerisat</u>	<u>Inhärente Viscosität des Polyme- risats*</u>	<u>Feststoff- gehalt der Lösung, %**</u>	<u>Viscosität der Lösung***</u>
5.	Polyäthylen	13,33	0,5	110
6	"	13,33	1,5	4 200
7	"	13,33	2,0	25 000
8	"	5,25	0,65	---
9	"	10,36	0,65	730
10	"	8,48	0,65	---
11	"	11,42	0,65	---
12	"	3,52	2,6	340
13	"	3,52	3,5	2 700
14	"	3,52	4,3	17 000

* Bestimmt bei einer Konzentration von 0,05 g je 100 ml Decahydronaphthalin bei 135° C.

** Gewichtsprozent Polyäthylen in der Lösung.

*** Centipoise bei 145° C.

Aus den veredelten Fibrillen dieser Beispiele werden in der Papiermaschine nach Noble und Wood handgeschöpfte Papierblätter, wie in den vorhergehenden Beispielen, hergestellt. Das Papier ist fest und zäh und weist gute Papiereigenschaften auf.

Beispiel 15

Dieses Beispiel soll erläutern, dass die Zentrifugalspinnvorrichtung 22 nicht gleichzeitig und kontinuierlich durch eine während des Arbeitsganges durch die Leitungen 110 und 112 zugeführte Kühlflüssigkeit gekühlt zu werden braucht. Es ist nichts weiter erforderlich, als dass der äussere Umfangsbereich des Gehäuses 60 und der Bereich um die Schläger 102 herum, der sich in der Kammer 84 befindet, zu dem Zeitpunkt, zu dem die heisse Polymerisatlösung in die Zentrifugalspinnvorrichtung 22 eingeführt wird, kalt ist. In diesem

Beispiel werden Fibrillen in der Zentrifugalspinnvorrichtung 22, aber ohne gleichzeitiges und kontinuierliches Einleiten einer Kühlflüssigkeit in die Vorrichtung durch die Leitungen 110 und 112, hergestellt. Zu diesem Zweck werden zunächst der Umfangsbereich des Gehäuses 60 und die Kammer 84 der Vorrichtung 22 durch Umlaufenlassen einer Kühlflüssigkeit durch den Einlass 78 und das Einlassrohr 80, während die rotierbare Scheibe 86 und die Schläger 102 sich im Umlauf befinden, auf unter 0°C gekühlt. Dann wird die Strömung der Kühlflüssigkeit unterbrochen und der Rest der Flüssigkeit aus der Vorrichtung abgezogen. Hierauf leitet man 200 ml einer 145°C heißen Lösung, die 0,6 Gewichtsprozent lineares Polyäthylen mit einer inhärenten Viscosität von 13,33 in dem in Beispiel 1 verwendeten, aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 155 bis 180°C bestehenden Lösungsmittel enthält, durch den Einlass in die Zentrifugalspinnvorrichtung ein. Nach dem Durchgang durch die umlaufende Zentrifugalspinnvorrichtung tritt die Polymerisatlösung aus der Vorrichtung in Form einer von Lösungsmittel gequollenen Fasermasse aus. Aus der Fasermasse wird überschüssiges Lösungsmittel abgepresst, worauf die Masse in einem Mischer mit 500 ml Isopropanol gemahlen wird. Bei diesem Veredlungsvorgang wird die Masse zu Fibrillen zerkleinert, die dann von dem Isopropanol getrennt werden. Die Fibrillen sind fein und fest und eignen sich zur Herstellung von Papier.

2

Gulf Research & Development
Company

S-471

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Erzeugen von für die Papierherstellung geeigneten Fibrillen aus Polymerisaten von hohem Molekulargewicht, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) eine heisse Lösung eines eine inhärente Viscosität von mindestens 3,5 aufweisenden Olefinpolymerisats einer schnell rotierenden Zentrifugalspinnvorrichtung, die ein Gehäuse, eine mit Einlass versehene, an dem Gehäuse angebrachte ortsfeste scheibenförmige Platte, eine in dem Gehäuse dicht neben der ortsfesten Platte und parallel zu derselben drehbar gelagerte scheibenförmige Platte, eine Anzahl von nahe dem Umfang der drehbaren Platte befestigten Schlägern und einen Auslass aufweist, durch den Einlass der ortsfesten Platte zur Vorderseite der drehbaren Platte hin an einer Stelle zuführt, an der die Tangentialgeschwindigkeit mindestens 100 cm/sec beträgt,
- (b) die heisse Polyolefinlösung durch die Vorrichtung zwischen der ortsfesten und der schnell rotierenden Platte unter gleichzeitiger Kühlung des Umfangsbereichs des Gehäuses und des Bereichs um die Schläger herum hindurchleitet, so dass die Lösung nach aussen in den kalten Umfangsbereich des Gehäuses getrieben und in eine von Lösungsmittel gequollene Fasermasse umgewandelt wird und durch den Auslass ausgetragen wird,
- (c) einen wesentlichen Teil des Polymerisatlösungsmittels von der Fasermasse abtrennt,

S-471

94

(d) die Fasermasse in einer das Polymerisat nicht lösenden und in dem Polymerisatlösungsmittel löslichen Flüssigkeit so lange mahlt, bis sie zu einer Vielzahl von Fibrillen zerkleinert worden ist, und

(e) die Fibrillen von der nichtlösenden Flüssigkeit trennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die heisse Lösung aus dem Polyolefin und hochsiedenden Kohlenwasserstoffen herstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Umfangsbereich des Gehäuses und den Bereich um die Schläger herum kühlt, indem man diesen Bereichen eine kühlende Flüssigkeit zuführt, und einen wesentlichen Teil der kühlenden Flüssigkeit zusammen mit dem Polymerisatlösungsmittel abtrennt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymerisatlösungsmittel im Bereich von 135 bis 250° C siedende Kohlenwasserstoffe und als Olefinpolymerisat Polyäthylen oder Polypropylen verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer heissen Polyolefinlösung arbeitet, die infolge ihres Polyolefingehalts eine Viscosität von etwa 50 bis 30 000 Centipoise bei 145° C aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymerisatlösungsmittel aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 155 bis 180° C verwendet und das Olefinpolymerisat in dem Lösungsmittel bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 160° C löst.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Olefinpolymerisat lineares Polyäthylen verwendet.

S-471

96

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man den Mahlvorgang durchführt, bis die Fibrillen weniger als 5 Gewichtsprozent restliches Polymerisatlösungsmittel enthalten.

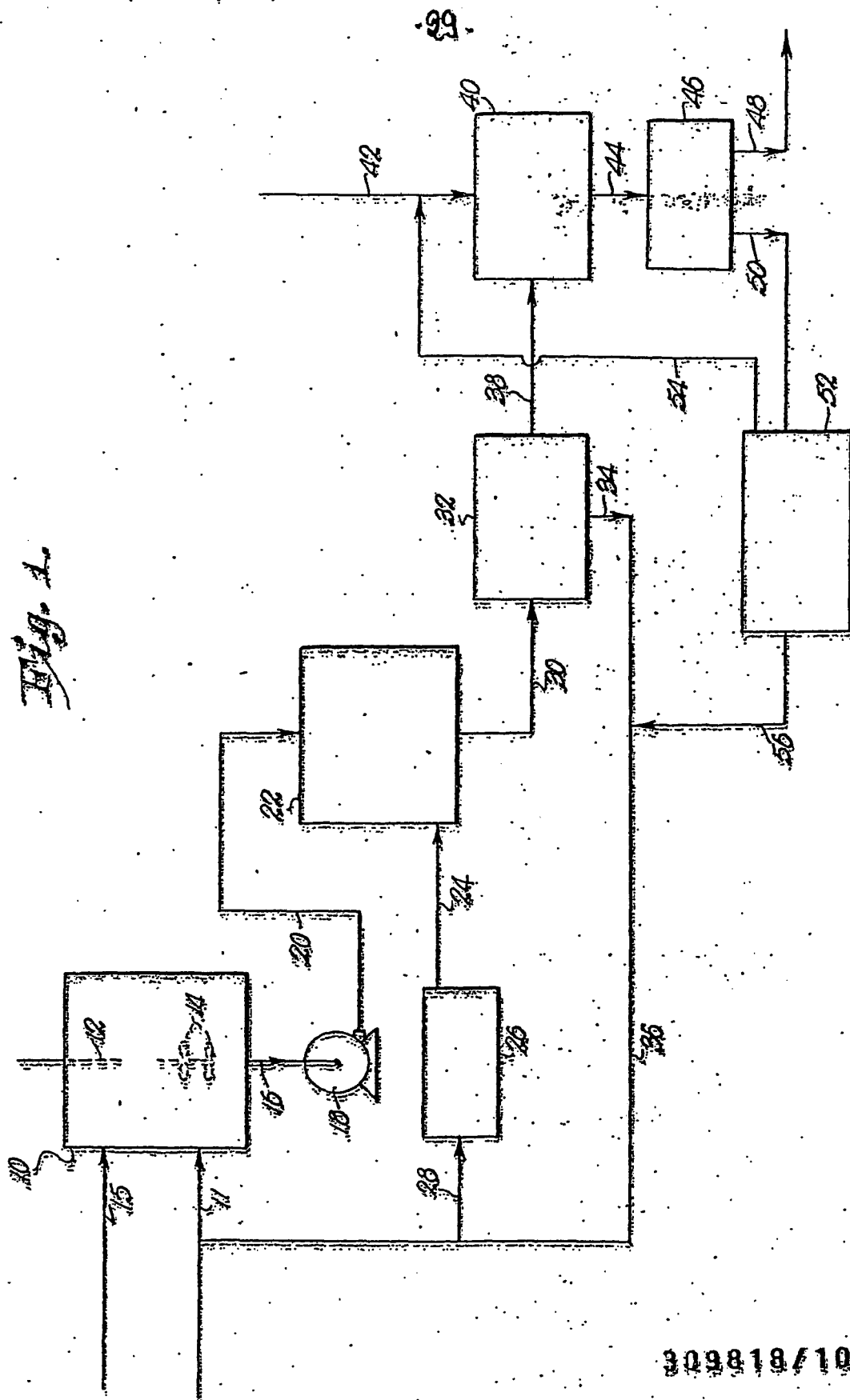
16. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man den Mahlvorgang durchführt, bis die entstehenden Fibrillen etwa 0,25 bis 5 Gewichtsprozent restliches Polymerisatlösungsmittel enthalten.

17. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymerisatlösungsmittel, als Kühlflüssigkeit und als nichtlösende Flüssigkeit den gleichen Stoff verwendet.

18. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man den Rest der beim Mahlen verwendeten nichtlösenden Flüssigkeit aus den Fibrillen durch Wasserdampfbehandlung abtreibt.

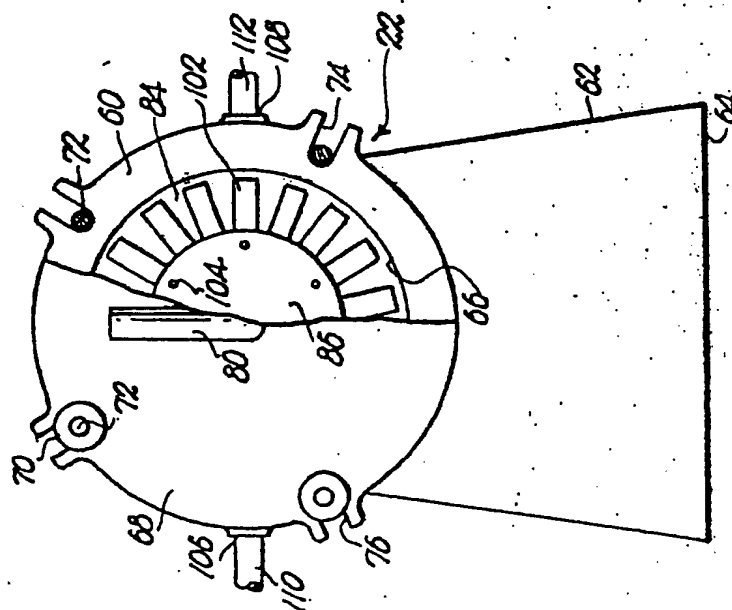
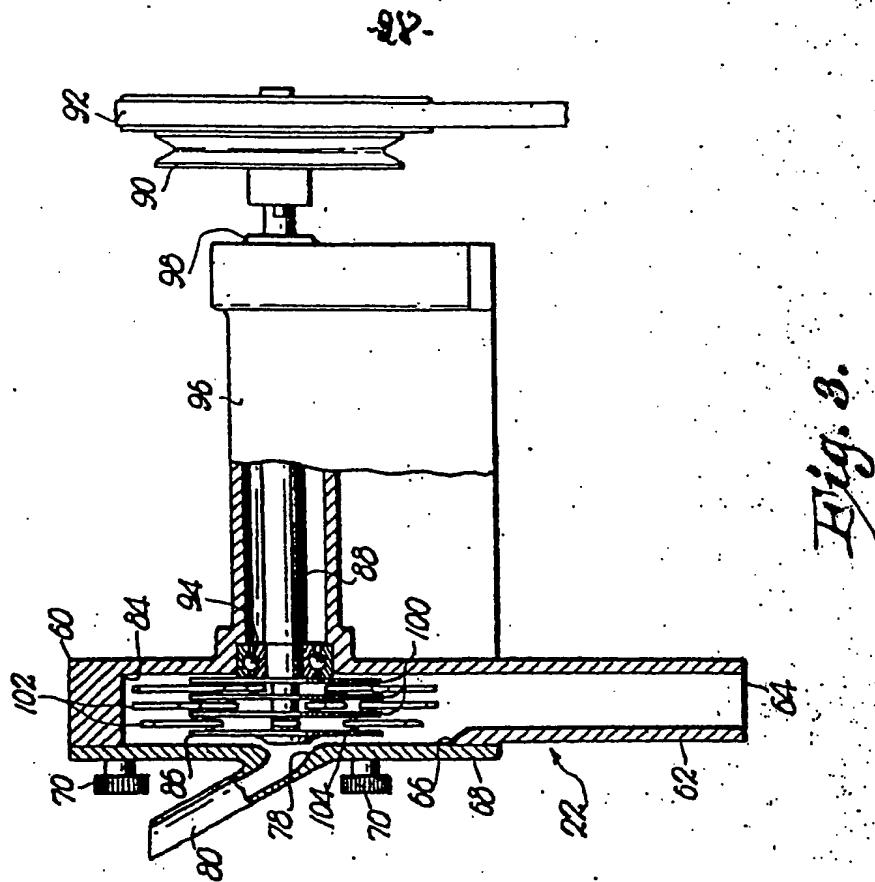
19. Fibrille, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 bis 18.

20. Papierartiges Erzeugnis, dadurch gekennzeichnet, dass es aus nach Anspruch 1 bis 18 erzeugten Fibrillen hergestellt worden ist.



29 a 6-06 AIL: 27.10.72 DT: 03.05.73

309818/1080



309818/1080